

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-51068

⑬ Int.Cl.⁴

C 09 D 5/00
3/727

識別記号

108

庁内整理番号

6516-4J
6516-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 撥水撥油性塗料

⑮ 特 願 昭59-170472

⑯ 出 願 昭59(1984)8月17日

⑰ 発 明 者 遠 藤 誠 川崎市川崎区桜本1丁目2番20号
⑰ 発 明 者 青 木 昭 二 船橋市田喜野井4丁目29
⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
⑲ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

撥水撥油性塗料

2. 特許請求の範囲

(A) グラフト重合体

ならびに

(B) 塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂およびブチラール樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の塗料用ビニル系樹脂を含有する溶剤型の塗料であり、該グラフト重合体は、アルキル基の炭素数が多くとも16個であるアルキルアクリレートまたはメタクリレートを主成分とする重合体100重量部に対して0.01~50重量部のパーフルオロアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレートをグラフト重合させることによって得られる重合体であり、グラフト重合体と塗料用ビニル系樹脂との合計量中に占めるグラフト重合体の割合は0.005~80重量%であることを特徴とする撥水撥油性塗料。

3. 発明の詳細な説明

[I] 発明の目的

本発明は撥水性および撥油性がすぐれた塗料に関する。さらにくわしくは、(A) グラフト重合体および (B) 塗料用ビニル系樹脂を含有する溶剤型の塗料であり、該グラフト重合体は、アルキルアクリレートまたはメタクリレートを主成分とする重合体にパーフルオロアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレートをグラフト重合させることによって得られる重合体であることを特徴とする撥水性および撥油性がきわめてすぐれた塗料を提供することを目的とするものである。

[II] 発明の背景

船舶の船底、タンク、パイ、火力発電所の水路導水管などの海中構造物はフジツボ、カキ、セルブラ、アオノリ、アオサなどの多数の動植物が付着生育してこれらにいろいろな被害をもたらしている。たとえば、船舶の場合、フジツボやアオサが船底に付着生育することによって船舶の抵抗が

増加し、そのために就航時の燃料使用量が增大する。従来、これらの被害を防止する方法としては人畜にも有害な亜酸化銅、有機錫化合物などを配合した防汚塗料が使われてきた。このような防汚塗料中の有毒物質が海水中へ拡散ないし溶出することによって被塗物への動植物の付着を防止することができる。しかし、このような防汚塗料の防汚有効期間はせいぜい2年間で限度であって、通常1年位しかなく、海水中の動植物による被害を防止するためにはその都度塗りかえる必要がある。また、この防汚塗料中には前記の有毒物質を含有するために塗装時において安全衛生の点で問題がある。

海水中の付着動植物は粘着性の分泌物を出し、これが接着剤の働きをして船底などの前記海中構造物の表面に付着し、生育すると云われている。したがって、前記の有毒物質を使用する方法以外にも防汚しようとする海中構造物の表面を動植物から分泌される物質の付着しない面で被覆すれば基本的にはこれらの動植物が付着しないと考へら

ロアルキル基を有するフッ素含有重合体を防汚塗料として使用することができると考えられる。このようなパーフルオロアルキル基を有する含フッ素重合体を撥水撥油性、防汚性を要する塗膜形成物中に含有させることは有効であるが、すでに提案されているときパーフルオロアルキル基含有側鎖と他のランダム共重合体の場合には、塗膜形成樹脂基鎖との相溶性についてはいまだ解決されたとは云えない。また、従来提案されているパーフルオロアルキル基含有側鎖を持つフッ素含有共重合体はフッ素の含有を多くしなければ、その効果がみられない。

〔Ⅲ〕発明の構成

以上のことから、本発明者らは、撥水撥油性がすぐれているばかりでなく、塗膜形成樹脂基材との相溶性、防汚性、衛生性、持続性についてもすぐれた塗料の原料として有望な樹脂(重合体)を得ることについて種々検索した結果、

れる。この点、分子中にパーフルオロアルキル基を有する化合物は極めて低い表面エネルギーを有し、表面エネルギーの低い化合物による表面は、付着性がよくないので防汚塗料に使用することができる。また、パーフルオロアルキル基による表面が低い表面エネルギーを有するという性質を利用して、パーフルオロアルキル基含有側鎖を持つ含フッ素重合体が繊維織物などの撥水撥油剤として使われている。また、パーフルオロアルキル基含有の塗膜形成材として、パーフルオロアルキル基含有側鎖とカルボキシ基、メチロール基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびアミド・アルデヒド反応基のごとき官能基を含有する熱硬化性の樹脂が提案されている。さらに、他の樹脂との相溶性をもたすため、芳香族を有する共重合成分をランダム共重合させたパーフルオロアルキル基含有側鎖を持つ含フッ素重合体を塗料、コーティング材などの塗膜形成材へ混合し、塗膜に撥水撥油性を付与し、耐候性を向上させ得ることが知られている。このようなことから、パーフルオ

(A) グラフト重合体

ならびに

(B) 塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂およびブチラール樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の塗料用ビニル系樹脂を含有する溶剤型の塗料であり、該グラフト重合体は、「アルキル基の炭素数が多くとも18個であるアルキルアクリレートまたはメタクリレートを主成分とする重合体」〔以下「(メタ)アクリレート重合体」と云う〕100重量部に対して0.01~50重量部の「パーフルオロアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート」〔以下「弗素含有モノマー」と云う〕をグラフト重合させることによって得られる重合体であり、グラフト重合体と塗料用ビニル系樹脂との合計量中に占めるグラフト重合体の割合は0.005~80重量%であることを特徴とする撥水撥油性塗料が、

前記のごとき欠点もなく、撥水性および撥油性が良好であるのみならず、防汚性についてもすぐれ

た塗料であることを見出し、本発明に到達した。

〔Ⅳ〕発明の効果

本発明によって撥水撥油性塗料は下記のごとき効果を発揮する。

- (1) 本発明の塗料を用いることによって塗膜の表面を低表面エネルギー化させることができるために撥水性、撥油性をもたらすことができる。したがって、金属製物品、船舶、タンク、パイプ、火力発電所の水路導水管用塗料として有効である。
- (2) 水に長時間浸漬したとしても、水にグラフト重合体が溶出することなく、効果を長時間保持させることができる。
- (3) 環境汚染性がない。
- (4) 衛生的である。
- (5) エアースプレー法、エアーレススプレー法、静電塗装法、フローコート法、浸漬法、ロールコート法によって簡易に塗装させることができる。

り、それらの特性についても広く知られているものである。とりわけ、40%トルエン溶液の30℃においての粘度が200~2000センチポアズのものが望ましい。

〔B〕弗素含有モノマー

また、本発明のグラフト重合体の製造に使用される弗素含有モノマーはパーフルオロアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレートであり、末端基に一般式として $RfQCH_2-$ を有する側鎖を持つことが重要である。 Rf は炭素数が4~20個のパーフルオロアルキル基を示し、分岐状でも直鎖状でもよい。 Rf が3以下では、得られるグラフト重合体の撥水性が充分でない。一方、炭素数が21以上では、該モノマーを入手することが困難であるばかりでなく、グラフト重合体を製造する点で問題となる。特に、炭素数が8~12個のものが好適である。 Q は C_nH_{2n-} であり、 n が5個以下のものが望ましい。したがって、本発明において使用される弗素含有モノマーは下式〔Ⅰ〕式で示されるものが望ましい。

〔Ⅴ〕発明の具体的な説明

(A) (メタ)アクリレート重合体

本発明のグラフト重合体を製造するために使われる(メタ)アクリレート重合体はアルキル基の炭素数が多くとも16個のアルキルアクリレートまたはメタクリレートを主成分とする重合体である。該アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、炭素数が12個以下のものが好ましく、特に8個以下のものが好適である。好適なアルキル基としては、メチル基、プロピル基、 n -またはイソブチル基、ヘキシル基およびオクチル基があげられる。本発明においては、これらの(メタ)アクリレート重合体のうち、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルアクリレートまたは2-エチルヘキシルアクリレートを主成分(50モル%以上)とする重合体が好適である。これらの(メタ)アクリレート重合体は工業的に生産され、多方面にわたって利用されているものであ



〔Ⅰ〕式において、 Rf および Q は前記と同様であり、 R は水素原子またはメチル基を表わす。

本発明において使われる弗素含有モノマーのうち、好ましいものの代表例としては、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-ヘプタデカフロロノニル-2-メチル-2-プロペノエイト、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-ヘネイコサフロロデシル-2-プロペノエイト、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10,10-ヘプタデカフロロデシル-2-プロペノエイト、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14-ペンタコサフロロテトラデシル-2-プロペノエイトおよび3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフロロブチル-2-プロペノエイトがあげられる。

(C) 重合条件

本発明のグラフト重合体を製造するにあたり、前記の(メタ)アクリレート重合体および弗素含有モノマーはそれぞれ一種のみを用いてもよく、

二種以上を併用してもよい。

重合温度は通常50~140℃であり、50~120℃が望ましく、とりわけ80~120℃が好適である。50℃未満でグラフト重合を行なうと、グラフト重合体を製造するために長時間を必要とし、工業上好ましくない。一方、140℃を越えて重合を行なうと、比較的短時間で重合を完成することができるが、得られるグラフト重合体の物性がよくないために望ましくない。

また、重合時間は通常15分ないし8時間であり、30分ないし5時間が好ましく、特に30分ないし4時間が好適である。15分未満で重合を完成するように試みると、重合温度を高くする必要があり、重合をコントロールすることが難しくなる。一方、8時間を越えると、重合をコントロールすることは容易であるが、重合時間が長いために工業上得策ではない。

100重量部の前記(メタ)アクリレート重合体に対する弗素含有モノマーの使用割合は0.01~50重量部であり、0.02~50重量部が望ましく、とり

重合体、弗素含有モノマーおよび重合開始剤を溶解するものであり、かつ不活性のものである。該不活性有機溶媒は常温常圧においては液体であるが、沸点が50℃ないし300℃のものが好適である。この不活性有機溶媒の代表的なものとしては、脂肪族または脂肪族炭化水素(たとえば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン)、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン)、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどがあげられる。これらの不活性有機溶媒は100gの前記(メタ)アクリレート重合体に対して25mlないし1lが一般的であり、80mlないし0.2lが好ましい。100gの(メタ)アクリレート重合体に対して不活性有機溶媒の使用割合が25ml未満では、(メタ)アクリレート重合体の溶解に長い時間を必要とするので好ましくないばかりでなく、また

わけ0.1~40重量部が好適である。100重量部の(メタ)アクリレート重合体に対する弗素含有モノマーの使用割合が0.01重量部未満では、得られるグラフト重合体の撥水性が低いために好ましくない。一方、50重量部を越えると、グラフト反応性が低下し、また得られたグラフト重合物はアクリル系樹脂との相溶性が低下する。

本発明のグラフト重合体を製造するにあたり、グラフト重合は重合開始剤の存在下で不活性有機溶媒中で実施される。重合開始剤は、半減期が温度80~120℃において0.5~2時間のものが好ましい。該重合開始剤の代表例としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-第三級-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシドおよびクメンヒドロパーオキシドがあげられる。100重量部の前記(メタ)アクリレート重合体に対する重合開始剤の使用割合は一般には0.005~5.0重量部であり、0.01~5.0重量部が好ましく、0.01~3.0重量部が好適である。また、不活性有機溶媒は前記(メタ)アクリレート

高粘度となりグラフト重合するさいに攪拌などを行なうさいに難しくなる。一方、1lを越えて使用したとしても溶液中の撥水性および撥油性成分の濃度が低下するので問題がある。

重合方法としては、他に乳化重合法、懸濁重合法があるが、これらの方法によって製造されるグラフト重合体は期待される効果が得られない。

また、本発明において用いられる塗料用ビニル系樹脂は塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂およびブチラール樹脂からなる群からえらばれる。

(D) 塩化ビニル樹脂

本発明において塗料用ビニル系樹脂として使われる塩化ビニル系樹脂は塩化ビニルを主成分(少なくとも50モル%)とし、酢酸ビニルおよび無水マレイン酸のごとき極性基を有し、かつ二重結合を有する有機化合物との共重合体である。また、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体中の酢酸ビニルを一部または全部をけん化させることによって得られる共重合体も使用することができる。塩

化ビニル単独重合体では、接着性が乏しい。一般に塗料として用いられる塩化ビニル樹脂の代表例としては塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、塩化ビニルと酢酸ビニルおよび少量（通常、10モル%以下）の無水マレイン酸のごとき二重結合を有する有機化合物との多元系共重合体ならびに前記塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体のけん化物があげられる。この塩化ビニル樹脂の平均重合度は通常 100ないし 500であり、とりわけ 100ないし 400が望ましい。

(E) 塩化ビニリデン樹脂

さらに、塩化ビニリデン樹脂としては塩化ビニリデンを主成分（少なくとも50モル%）とし、アクリロニトリルおよびアクリル酸エステルのごとき極性基を有し、かつ二重結合を有する有機化合物との共重合体である。また、塩化ビニリデンおよび前記二重結合を有する有機化合物のほかにも多くとも15モル%の塩化ビニルを共重合させることによって得られる多元系共重合体も用いることができる。この塩化ビニリデン樹脂の平均重合度

重合体の混合割合は 0.005～80重量%であり、0.05～80重量%が好ましく、とりわけ 0.1～80重量%が好適である。グラフト重合体と塗料用ビニル系樹脂との合計量中に占めるグラフト重合体の混合割合が0.005重量%未満では、得られる塗料の撥水性および撥油性が劣る。一方、80重量%を越えると、塗膜の強度などの物性がよくない。

(H) 混合方法、使用方法

本発明の塗料は前記グラフト重合体と塗料用ビニル系樹脂とを少なくとも含有するものである。この塗料にはこれらのグラフト重合体および塗料用ビニル系樹脂のほかに、一般にビニル系樹脂塗料の分野において配合（添加）されている顔料、光、酸素および熱に対する安定剤、可塑剤のごとき添加剤を添加される。この塗料を製造するにはビニル系樹脂塗料の分野において溶剤として使用されている有機溶媒に均一になるように混合して用いられる。また、グラフト重合体と塗料用ビニル系樹脂またはこれらと前記添加剤とをボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルおよ

は一般には 150ないし 300であり、特に 200ないし 300が好ましい。

(F) ブチラール樹脂

また、本発明の塗料用ビニル系樹脂として使用されるブチラール樹脂は、酢酸ビニル樹脂をケン化させる（ケン化度は、一般には85%以上）ことによって得られるポリビニアルコールをさらにブチラール化させることによって得られるものである。ブチラール化度は通常50～70モル%（好適には、55～85モル%）である。原料として使われるポリビニアルコールは完全にケン化していてもよい。これらのことから、ブチラール樹脂はビニルブチラール、ビニルアルコールおよび酢酸ビニルとの三元系共重合体が一般的である。一般には残存アセチル基（酢酸ビニル）は通常多くとも10モル%である。このブチラール樹脂の平均重合度は 250ないし 2,000である。

(G) 混合割合

前記のようにして得られたグラフト重合体と塗料用ビニル系樹脂との合計量中に占めるグラフ

び高速インペラー分散機のごとき混合機を使って有機溶媒に溶解させてもよい。また、塗料が二液型の場合では、別々にグラフト重合体と塗料用ビニル系樹脂とを溶解し、混合させてもよく、両方をいずれかの溶媒に溶解させ、他の溶媒を添加させてもよい。以上のいずれの混合方法の場合でも、最終的に塗料として使用するさいには、グラフト重合体および塗料用ビニル系樹脂を前記の混合割合になるようにする必要がある。

さらに、有機溶媒に対する塗料用ビニル系樹脂およびグラフト重合体の割合はこれらの溶解時の粘度によって異なるが、ビニル系樹脂塗料の分野において通常実施されているようにすればよい。

[VI] 実施例および比較例

以下、実施例によって本発明をさらにくわしく説明する。

なお、実施例および比較例において、撥水性は得られた塗料を冷間圧延鋼板上に塗布し、得られた塗膜の水の接触角によって表わす。また、撥油性は上記と同様に塗布し、得られた塗膜のロ-ヘキ

サデカンの接触角によって示した。いずれも、接触角が大きいものほど大きな撥水性または撥油性を示している。さらに、密着性は蒸着目剥離試験によって測定した。また、塗膜硬度は鉛筆硬度によって測定した。

なお、実施例および比較例においてグラフト重合体として下記のようにして製造したものを用いた。

47.5gのポリメチルメタクリレート〔40%トルエン溶液の30℃における粘度(以下同様) 400センチポアズ、以下「重合体(A)」と云う〕、2.5gの $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 〔以下「化合物(1)」と云う〕、0.5gのベンゾイルパーオキシドおよび80gのトルエンを300ccのフラスコ中に入れ、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃の温度で3時間グラフト重合を行なった。得られたグラフト重合体〔以下「グラフト重合体(I)」と云う〕のグラフト率は4.1%であった。

グラフト重合体(I)の製造において使った重合体(A)の使用量を45.0gおよび化合物(1)の使

なった。得られたグラフト重合体〔以下「グラフト重合体(IV)」と云う〕のグラフト化率は7.5%であった。

グラフト重合体(I)の製造において用いた重合体(A)の使用量を30gおよび化合物(1)の使用量を20gにかえたほかは、グラフト重合体(I)の製造と同様にグラフト重合を行なった。得られたグラフト重合体〔以下「グラフト重合体(V)」と云う〕のグラフト化率は32%であった。

グラフト重合体(I)の製造において使った重合体(A)の使用量を49.99gおよび化合物(1)の使用量を0.01gにかえたほかは、グラフト重合体(I)の製造と同じ条件でグラフト重合を行なった。得られたグラフト重合体〔以下「グラフト重合体(VI)」と云う〕のグラフト化率は0.015%であった。

グラフト重合体(I)の製造において使った化合物(1)のかわりに5.0gの $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{18}\text{F}_{37}$ を使用したほかはグラフト重合体(I)の製造と

用量を5.0gにかえたほかは、グラフト重合体(I)と同じ条件でグラフト重合を行なった。得られたグラフト重合体〔以下「グラフト重合体(II)」と云う〕のグラフト化率は8.4%であった。

グラフト重合体(II)の製造において使った重合体(A)のかわりに前記の粘度が390であるポリエチルアクリレート(使用量はグラフト重合体(II)の製造と同じ)を使ったほかは、グラフト重合体(I)の製造と同様にグラフト重合を行なった。得られたグラフト重合体〔以下「グラフト重合体(III)」と云う〕のグラフト化率は7.9%であった。

グラフト重合体(II)の製造において使った重合体(A)のかわりにメチルメタクリレートの共重合割合が80モル%であるメチルメタクリレートとエチルアクリレートとの共重合体(前記の粘度610センチポアズ、使用量はグラフト重合体(II)の製造と同じ)を使用したほかは、グラフト重合体(II)の製造と同じ条件でグラフト重合を行

同様にグラフト重合を行なった。得られたグラフト重合体〔以下「グラフト重合体(IV)」と云う〕のグラフト化率は3.2%であった。

実施例 1~16、比較例 1~6

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有量 13モル%、平均重合度 300) 18.0重量%、5.0重量部のエポキシ型高分子可塑剤、5.0重量部のフタル酸ジオクチル、3.2重量部のクロム酸鉛、0.5重量部のカーボンブラック、0.3重量部の酸化鉄、1.0重量部の酸化アンチモン、1.0重量部の酸化マグネシウム、1.0重量部の酸化プロピレン、50.0重量部のメチルエチルケトンおよび15.0重量部のトルエンからなる塩化ビニル系塗料ならびに前記のようにして得られるグラフト重合体(各グラフト重合体の種類ならびに塩化ビニル系樹脂およびグラフト重合体との合計量中に占める割合を第1表に示す)を高速インペラー分散機を用いて15~60分間均一になるように混合した。得られた各混合物を冷間圧延鋼板上

にエアースプレーを使ってコーティングした後、
約24時間室温にて放置させた。それぞれの塗膜の
撥水性および撥油性、密着性ならびに硬度を測定
した。それらの結果を第1表に示す。

(以下余白)

第 1 表

実施例 または 比較例番号	グラフト重合体 種 類	混 合 割 合 (重量%)	接 触 角 (度)		塗膜硬度 試 験
			撥 水 性	撥 油 性	
実施例 1	グラフト重合体 (I)	0.5	102	71	H
" 2	"	1.0	108	75	"
" 3	"	5.0	109	77	"
" 4	"	10.0	110	78	"
" 5	グラフト重合体 (II)	0.1	99	71	"
" 6	"	0.5	106	75	"
" 7	"	1.0	111	77	"
" 8	"	5.0	112	77	HB
" 9	グラフト重合体 (III)	0.1	101	72	H
" 10	"	0.5	106	75	"
" 11	"	1.0	109	76	"
" 12	"	5.0	111	77	"
" 13	グラフト重合体 (IV)	0.1	101	71	"
" 14	"	0.5	105	73	"
" 15	"	1.0	110	76	"
" 16	"	5.0	111	77	"
比較例 1	グラフト重合体 (I)	0.002	80	28	"
" 2	グラフト重合体 (II)	"	80	27	"
" 3	-	0	75	13	"
" 4	グラフト重合体 (V)	1.0	-	-	-
" 5	グラフト重合体 (VI)	"	79	26	3H
" 6	グラフト重合体 (VII)	"	-	-	-

なお、以上の実施例および比較例によって得られる塗料の塗膜の密着性試験を行なったが、いずれも塗膜が剥離しなかった。また、比較例 4 および 6 では、いずれも相分離を生じた（それぞれのグラフト重合体が沈殿）。

実施例 17、18

実施例 1 および 2 において使った塩化ビニル系塗料のかわりに、8.4重量部のチタン白、13.8重量部のあらかじめ製造した塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体（平均重合度 約 220、アクリロニトリルの共重合割合 26モル%）および80重量部のメチルエチルケトンからなる塩化ビニリデン樹脂塗料を使用してグラフト重合体（I）〔塩化ビニリデン樹脂およびグラフト重合体（I）の合計量中に占めるグラフト重合体（I）の割合を第2表に示す〕を前記と同様に高速インペラー分散機を用いて混合した。

実施例 19、20

実施例 1 および 2 において使用した塩化ビニル系塗料のかわりに、8.0重量部のビニルブチラー

樹脂（平均重合度 510、ブチラール化度 82%）、8.6重量部の塩基性クロム酸亜鉛、1.3重量部のケイ酸マグネシウム、0.1重量部のランプブラック、20.0重量部のブチルアルコールおよび61.0重量部のエチルアルコールからなるA液ならびに18.0重量部のリン酸（85%）、85.8重量部のエチルアルコールおよび18.1重量部の水からなるB液からなるブチラール塗料（混合割合は重量比で1:1）を使ってグラフト重合体（I）〔ブチラール樹脂およびグラフト重合体（I）の合計量に占めるグラフト重合体（I）の割合を第2表に示す〕を前記と同様に高速インペラー分散機を用いて混合した。

以上のようにして得られた各混合物を前記と同様にエアースプレーを使用してコーティングした後、約24時間室温にて放置させた。それぞれの塗膜の撥水性および撥油性ならびに硬度を測定した。それらの結果を第2表に示す。

第 2 表

実施例 番 号	グラフト重合体 （I）の 混合割合 1)	接 触 角（度）		塗膜硬度 試 験
		撥 水 性	撥 油 性	
17	0.5	104	70	H
18	1.0	110	71	H
19	0.5	102	72	H
20	1.0	107	73	H

1) 重量%

以上の実施例および比較例の結果から、本発明によって得られる塗料は塗料用ビニル系塗料に比べ、撥水性および撥油性がきわめてすぐれおり、さらに塗料用ビニル系塗料が有する密着性をグラフト重合体を配合させても低下させないことが明らかである。